

PRODUCTION OF HYDROGENATED POLYMER

Patent number: JP63218726
Publication date: 1988-09-12
Inventor: FUKAZAWA YASUTOSHI; KAMIYA SHIGEMITSU;
YAMAZAKI MASAHIRO
Applicant: NIPPON ZEON CO
Classification:
- **International:** C08G61/08; C08G61/00; (IPC1-7): C08G61/08
- **European:**
Application number: JP19870328241 19871224
Priority number(s): JP19870328241 19871224

Report a data error here

Abstract of JP63218726

PURPOSE: To obtain a polymer (plastic) outstanding in transparency, thermal characteristics, etc., useful esp. as an optical recording material, by hydrogenation of a polymer prepared by ring opening polymerization of a mixture of each polar substituent-free tetracyclododecene (and norbornene).
CONSTITUTION: The objective polymer can be obtained by hydrogenation of a polymer prepared by ring opening polymerization of a mixture of each polar substituent-free tetracyclododecene (and norbornene). Preferably, the proportion of the tetracyclododecene skeleton in the final polymer is $\geq 90\text{mol.}\%$, and $\geq 90\text{mol.}\%$ of the main chain double bond in the final polymer is hydrogenated.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-218726

⑤ Int.Cl.⁴
C 08 G 61/08

識別記号
NLG

庁内整理番号
2102-4J

③ 公開 昭和63年(1988)9月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 水素添加重合体の製造法

② 特 願 昭62-328241

② 出 願 昭58(1983)7月21日

② 特 願 昭58-133498の分割

⑦ 発 明 者 深 沢 康 俊 神奈川県横浜市港北区太尾町873

⑦ 発 明 者 神 谷 重 光 神奈川県川崎市宮前区平1458-1

⑦ 発 明 者 山 崎 正 宏 神奈川県横浜市緑区白山町1419-8

① 出 願 人 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

明 細 書

1 発明の名称

水素添加重合体の製造法

2 特許請求の範囲

極性置換基をもたないテトラシクロドセン類
またはこれと極性基をもたないノルボルネン類の
混合物を開環重合して得られる開環重合体を水素
添加することを特徴とする水素添加重合体の製造
法。

3 発明の詳細な説明

本発明は極性基をもたないテトラシクロドセ
ン系開環重合体を水素添加することにより透明性、
耐水性および熱的性質に優れた水素添加重合体の
製造法に関する。

コンパクトディスク、ビデオディスク、コンピ
ュータディスク等の光学式記録材料の表面保護層
としては一般にガラスあるいは高分子物質が用い
られているが、大量生産する場合は成形加工性の
容易さからプラスチック製の材料が望ましい。こ
の場合、プラスチックに要求される特性として①

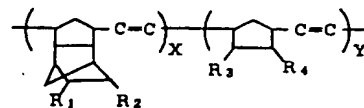
透明で高い光線透過率を有し、屈折率が安定して
おり複屈折率が小さい等の光学的特性が良好なこ
と、②プラスチック保護層としてアルミニウム、
銅メッキしたアルミニウム等の記録基盤を保護し
得る程度の耐熱変形性を有すること、長期間の劣
化に耐えること、変色しないこと、吸湿による基
盤の腐蝕がないこと等の性質を有すること、③成
形加工性の良好なこと、などが挙げられる。

現在、このような特性を比較的満たし得るブラ
スチックとしてポリカーボネート、ポリメチルメ
タクリレート等が用いられているが、ポリカーボ
ネートはガラス転移温度(T_g)が高いため耐熱性
は良好であるが、吸湿性がやや高く、複屈折を起
こしやすく、かつ分子構造上加水分解性を有する。
一方、ポリメチルメタクリレートは透明で、複屈
折率が小さい等、光学の性質は優れているが、吸
湿性が高いため基盤が腐蝕したり、寸法形状の変
化にともなうディスク表面のそりが生じたりする。
また、T_gも100℃付近であるため高温下での
変形も無視できない。

BEST AVAILABLE COPY

そこで本発明者はかかる問題の解決された光学材料、特に光学式記録材料用プラスチックを得るため鋭意研究を重ねた結果、テトラシクロドデセン(別称ジメタノー-1,4,5,8-オクタヒドロ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-ナフタレン)類又はこれとノルボルネン(別称ビシクロ-[2.2.1]-ヘプテン-2)類の混合物を開環重合して得られる開環重合体を水素添加すると、吸湿性が極めて小さく、透明性が優れ、しかも成形加工性と耐熱性のバランスがとれた、光学材料として極めて好適な重合体が得られることを見出し、本発明に到達した。

本発明において用いられる水素添加反応前の開環重合体は、極性基をもたないテトラシクロドデセン類(すなわちテトラシクロドデセン及びその置換体)単独またはこれと極性基をもたないノルボルネン類(すなわちノルボルネン及びその置換体)の混合物を通常の開環重合体の重合法により開環重合することによって得られるものであり、下記一般式で示されるものである。



式中 R_1, R_2, R_3, R_4 は水素又はメチル基、エチル基、プロピル基などの低級アルキル基に代表される炭化水素残基であり、 X と Y の比率(X/Y)は通常100/0~50/50(モル比)である。

重合触媒としては例えば、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムもしくは白金などのハロゲン化合物、硝酸塩又はアセチルアセトン化合物とアルコールなどの還元剤とからなる系、チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステンもしくはモリブデンなどのハロゲン化合物又はアセチルアセトン化合物と有機アルミニウムなどからなる系を用いることができる。

重合体中のテトラシクロドデセン骨格の割合は、耐熱性の点で通常は50モル%以上、好ましくは80モル%以上、特に好ましくは90モル%以上とされる。また、重合体の分子量は、開環重合時にオレフィンあるいはシクロオレフィン等を添加

して調節することができるが、一般に1,000~50万、好ましくは1万~10万である。

この重合体の水素添加反応は通常の方法により行われる。水素化触媒としては、オレフィン化合物の水素化に際して一般に使用されているものであれば使用可能であり、特に制限されないが、たとえば次のようなものがある。

不均一系触媒としては、ニッケル、パラジウム、白金またはこれらの金属をカーボン、シリカ、ケイソウ土、アルミナ、酸化チタン等の担体に担持させた固体触媒、例えばニッケル/シリカ、ニッケル/ケイソウ土、パラジウム/カーボン、パラジウム/シリカ、パラジウム/ケイソウ土、パラジウム/アルミナなどが挙げられる。

また、均一系触媒としては、周期律表第Ⅳ族の金属を基体とするもの、例えば、ナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト/ループチルリチウム、ニッケルアセチルアセトネート/トリエチルアルミニウムなどの M_2, C_0 化合物と周期律表Ⅰ~Ⅲ族金属の有機金属

化合物からなるもの、あるいは R_h 化合物などが挙げられる。

水素添加反応は、触媒の種類により均一系または不均一系で、1~150気圧の水素圧下、0~180℃、好ましくは20~100℃で行われる。

水素添加率は、水素圧、反応温度、反応時間、触媒濃度などを変えることによって任意に調節することができるが、水添物が優れた耐熱劣化性及び耐光劣化性を示すためには重合体中の主鎖二重結合の50%以上が水素添加されることが好ましく、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上の水添率とされる。なお、水添率が90%以上になると水添前の重合体とは異なる溶解度係数(SP)値を持つようになるため、耐有機溶剤性が向上して、ベンゼン、トルエン等の芳香族類、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類などにも難溶性となる。

従来、エステル、ニトリル、アミド、イミドなどの極性基を有するノルボルネン類の開環重合体を水素添加する方法が知られている(特公昭57

- 8815号)。この方法で得られる水素添加物は耐候性、寸法安定性に優れていると報告されているが、分子内に極性基を有するため耐吸湿性の点に難がある。

これに対し本発明の水素添加重合体は耐吸湿性が良好である上に透明性、耐光劣化性及び耐熱劣化性が優れ、複屈折率も小さく、しかも加熱時に分解、ゲル化等が生じないため熱成形加工性も優れた樹脂である。

本発明の水添物に、さらに耐酸化劣化性を良好なものとするために紫外線吸収剤等の安定剤を透明性の低下しない範囲において添加することができる。また、これと相溶する他の重合体を混合して使用することも可能である。

本発明の水添物を光学材料として成形する方法としては、圧縮成形法、射出成形法、スピニング法等の通常の成形方法が挙げられる。

得られた成形品はコンパクトディスク、ビデオディスク、コンピュータディスク等の光学式記録材料の他に透明性、耐吸湿性、耐熱性等の特性を

30分保持した後、50℃に昇温して18時間撹拌したところ沈殿物が得られた。この沈殿物をシクロヘキサンの溶解させ、その溶液を1μmのフィルターで濾過した後メタノール中で再沈させ、乾燥して精製した。

この生成物の特性を表に示す。なお、未水添物、ポリカーボネート(コペロン-MR、三菱ガス化学(株)製品)及びポリメチルメタクリレート(アクリライト、三菱レイヨン(株)製品)の結果も併記する。

水添率はNMRスペクトルにより、T_gはDSC(Differential Scanning Calorimetry)法により、光透過率はJISK 6717により、吸水率はJISK 6911によりそれぞれ測定した。

また、光劣化性の試験は、キャストフィルムをフエードメータによりカーボンアーク燈で30時間照射した後、IRスペクトルを測定することにより行った。試料の酸化により生成するカルボニル基の強度をIRスペクトルの吸収より求めて、下記式の値をカルボニル基の吸収強度指数と定義

生かして光ファイバー、光ファイバーコネクタ、プリズム、プラスチックレンズ等の光通信、レンズの分野にも用いることができる。

以下に実施例によりさらに詳しく説明する。

実施例

メチルテトラシクロドデセン(メチル-3-ジメタノ-1,4,5,8-オクタヒドロ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-ナフタレン)又はこれとメチルノルボルネン(メチル-5-ビシクロ-[2.2.1]-ヘプテン-2)とを、水和塩化ルテニウム(RuCl₃・3H₂O)のn-ブタノール溶液の存在下に、ガラス製アンプル内で90℃で3時間反応させた後、生成物をテトラヒドロフラン及びメタノールで精製することによって分子量約100,000の表示の重合体を調製した。

次に精製重合体3gをテトラヒドロフラン30mlに溶解したものを、表示の水添触媒と共に容量100ccのステンレス製アンプル中に投入し、混合した後、アンプル中の空気を水素で置換して水素圧を50kg/cm²とし、100℃で撹拌しつつ

する。

$$\frac{\text{カルボニル基}(1710\text{cm}^{-1})\text{の吸収ピーク強度}}{\text{メチレン基}(2850\text{cm}^{-1})\text{の吸収ピーク強度}} \times 100$$

上式の値が大きいほどフィルムの酸化劣化が進行したことを意味する。また、光照射後の試料の外観も評価した。

表より、本発明の水添物(実験番号2,3,5,6,8,9)は透明性、耐吸湿性及び耐光劣化性が優れ、また、重合体組成及び水添率によりT_gを調整できるので、成形加工性と耐熱性とを目的に応じてバランスさせることができ、光学材料として極めて有用であることがわかる。

BEST AVAILABLE COPY

表

実施例番号	重合体組成(モル比) メタクリレート/アクリル酸/シクロペンテン	本発明例及びその使用量	本発明例(%)	T _g (℃)	T _g 差(℃)	機械的強度(%)	劣化状況
1	100/0	—	—	205	91	0.02	100
2	"	Pd/チンク土+3 300mg	92	185	92	0.02	28
3	"	Pd/チンク土+3 150mg	100	186	90	0.02	0
4	90/10	—	—	180	90	0.02	110
5	"	Pd/チンク土+3 300mg	91	163	91	0.01	30
6	"	Pd/チンク土+3 150mg	100	162	89	0.02	0
7	70/30	—	—	150	91	0.02	110
8	"	Pd/チンク土+3 300mg	90	135	92	0.02	32
9	"	Pd/チンク土+3 150mg	100	135	89	0.03	0
10	100/0	—	—	150	93	0.3	—
11	90/10	—	—	105	93	0.4	—

試験番号 1-9: 0.1mm
10: 0.1mm
11: 0.1mm
Pdを1%添加したチンク土
Pdを2%添加したチンク土

特許出願人 日本ゼオン株式会社